


*See English Equivalent US6,066,727***MANUFACTURE OF SILOXANE GRAFT POLYSACCHARIDE DERIVATIVE AND COSMETIC MATERIAL THEREWITH**

**Patent number:** JP11349601  
**Publication date:** 1999-12-21  
**Inventor:** YAMAMOTO AKIRA; ONO ICHIRO  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
- **international:** C08B3/14; A61K7/00; C08L1/10  
- **european:**  
**Application number:** JP19980157735 19980605  
**Priority number(s):** JP19980157735 19980605

**Also published as:** US6066727 (A1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP11349601**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a reactive derivative high in reactive rate, and so even without using catalyst, with little unreacted reactant and useful as cosmetic material by reacting a polysaccharide derivative contg. carboxyl group and soluble in an org. solvent with an epoxy silicone macromer having an alicyclic group on its one end. **SOLUTION:** As an epoxy silicone macromer having an alicyclic group on its one end, a compd. represented by the formula is used. In the formula, R<1> -R<5> are each substituted or non-substituted 1-10C one valent hydrocarbons, and (n) is 3-20.0. A polysaccharide derivative is dissolved in an org. solvent such as a ketone like acetone, cyclohexanone, or the like, an ether or ester like dioxane, Butyl Cellosolve acetate, or the like, and a silicone macromer is added in an amount not higher than the carboxyl group equivalent and reacted for several hours with heating at 60-200 deg.C under stirring. For the polysaccharide derivative, hydroxypropylmethylcellulose phthalate, and hydroxypropylmethylcellulose acetate succinate are pref.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349601

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 B 3/14

C 0 8 B 3/14

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J

C 0 8 L 1/10

C 0 8 L 1/10

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-157735  
(22) 出願日 平成10年(1998)6月5日

(71) 出願人 000002060  
信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
(72) 発明者 山本 昭  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内  
(72) 発明者 小野 猪智郎  
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内  
(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外2名)

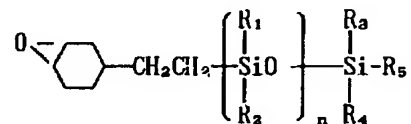
(54) 【発明の名称】 シロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法及びそれを用いた化粧品

(57) 【要約】

【課題】 触媒が不用で反応率が高く従って未反応物が少なく化粧品原料としても有用なシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法及びそれを用いた化粧品。

【解決手段】 カルボキシル基を含有し、有機溶媒に可溶な多糖類誘導体を有機溶媒中で下記一般式(化1)で表わされる化合物と反応させる。

【化1】

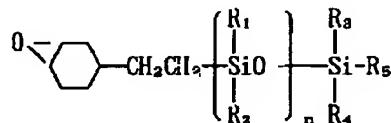


(R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> はそれぞれ同一または互いに異なる置換または非置換の炭素数1~10の一価炭化水素基、nは3~200の数)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を含有し、有機溶媒に可溶な多糖類誘導体を有機溶媒中で下記一般式（化1）で表わされる化合物

【化1】



（ $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ同一または互いに異なる置換または非置換の炭素数1～10の一価炭化水素基、 $n$ は3～200の数）と反応させることを特徴とするシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法。

【請求項2】 多糖類誘導体が、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートもしくはヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネートである請求項1記載のシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2のシロキサングラフト多糖類誘導体を用いた化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化粧料などの原料として有用なシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法及びそれを用いた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】多糖類にオルガノポリシロキサンをグラフトした化合物は毛髪や皮膚の皮膜形成用化粧料、ガス分離膜、感熱転写のバックコート剤、塗料などに有用である。従来より多糖類にオルガノポリシロキサンをグラフトさせる方法として特公昭64-8001号、特公昭64-11201号、特許071051、特許071084、特開平7-70204号、特開平9-136901号などが知られているが、いずれの方法も多糖類誘導体とオルガノポリシロキサンそれぞれ異なった性質を有するポリマー同士の反応であるため、触媒を使用しても反応効率が低く、そのため未反応物が多く残り経済的な製造方法とはいえなかった。又化粧品原料に使用する場合は、予め未反応物や触媒の除去が必要なために煩雑な精製工程が必要であった。

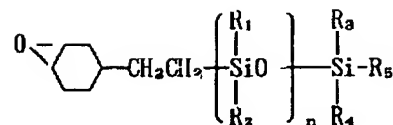
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の各課題即ち触媒が不用で、反応率が高く従って未反応物が少なく化粧料原料としても有用なシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法及びそれを用いた化粧料である。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち本発明はカルボキシル基を含有し、有機溶媒に可溶な多糖類誘導体を有機溶媒中で下記一般式（化2）で表わされる化合物

【化2】



（ $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ同一または互いに異なる置換または非置換の炭素数1～10の一価炭化水素基、 $n$ は3～200の数）と反応させることを特徴とするシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法はカルボキシル基を含有し、有機溶媒に可溶な多糖類誘導体と一般式（化1）で表わされるオルガノポリシロキサンを定量的に反応させて目的物を得ることができる。又、無触媒で反応させることができるので、反応生成物の精製が不要もしくは非常に簡便にできる。本発明の製造方法における反応はカルボキシル基と片末端脂環式のエポキシシリコンマクロマーの反応であり、原料の多糖類のカルボキシル基を過剰にしておけば、反応後もカルボキシル基を残すことができる。これにより得られたシロキサングラフト多糖類誘導体を化粧料原料として使用した場合、シロキサンマクロマーの特徴が生かされて極通りが良く、ベタつかない毛髪用化粧料が得られ、使用後に石けんやシャンプーなどでこれを簡単に洗い落とすことができる。本発明におけるシロキサングラフト多糖類誘導体は上記特徴のほか撥水性、潤滑性、光沢付与性、皮膜形成性、生分解性などを有し且つ安全である。

【0006】本発明におけるカルボキシル基を含有し、有機溶媒に可溶な多糖類誘導体としてはヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、カルボキシメチルエチルセルロース、プルランアセテートフタレートなどが例示される。

【0007】本発明における片末端エポキシシリコンマクロマーは一般式（化1）で示される。式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ で示される炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラールキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；クロロメチル基、3，3，3-トリフルオロプロピル基などの置換炭化水素基などが例示され、この $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ互いに同じものでも相異なるものでもよい。また $n$ は3～200であり、 $n$ が3未満であるとオルガノポリシロキサンとしての特性がなく、200を超えるとグラフト反応速度が遅くなり実用的ではない。本発明のシロキサングラフト多糖類誘導体の製造時に使用可能な有機溶媒としてはアセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジオキサン、ブチルセロソルブアセテートなどのエーテルやエステル類などが挙げられ

る。

【0008】以下に本発明のシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法を述べる。従来のシロキサングラフトセルロース誘導体の製造方法は溶剤中でセルロース誘導体と通常のオルガノポリシロキサンとを反応させるもので、未反応物や触媒の洗浄除去工程、溶剤回収工程、乾燥工程などの煩雑な後処理工程を必要とするため、製造コストが著しく高くなり、工業的には極めて不利であるため特殊な用途以外に使われていないのが現状である。本発明のシロキサングラフト多糖類誘導体の製造方法は、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ジオキサン、ブチルセロソルブアセテートなどのエーテルやエステル類などの有機溶媒に多糖類誘導体を溶解し次いで一般式(化1)で示されるシリコンマクロマーを多糖類誘導体のカルボキシル基当量以下加えて、撹拌下60℃～200℃で数時間加熱反応させることにより、ほぼ定量的に反応させることができる。反応終了後n-ヘキサンなどの貧溶媒により生成したシロキサングラフト多糖類誘導体を析出させてとり出すことも可能だが、反応物を溶媒中に溶解させたまま、もしくは溶媒置換して溶液のまま各種用途に供することもできる。

【0009】本発明において使用されるシロキサングラフト多糖類誘導体は特に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートもしくはヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネートが好ましいが、これは医薬の腸溶性コーティング剤として市販されており、入手が容易であるし経済的であるという理由からである。

【0010】本発明のシロキサングラフト多糖類誘導体を用いた化粧料の製造方法は、従来より使用されている化粧料基剤にそのまま配合するか、適当な溶媒に溶解させた溶液として配合すれば良い。従来より使用されている化粧料基剤はワックス、油剤、粉剤、金属石けん、ゲル化剤、タール色素、界面活性剤、多価アルコール類、高分子化合物、水、有機溶剤、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などであり、これらは頭髮化粧料、基礎化粧料、メーキャップ化粧料等の製品種や化粧目的に応じて適宜選択して用いられる。本発明のシロキサングラフト多糖類誘導体の配合量は化粧料の製品種や化粧目的によって異なるが、1～50重量%、好ましくは3～30重量%である。配合量が1重量%未満であると掃通性、撓水性、潤滑性、光沢付与性、皮膜形成性等の機能が不十分となり、また50重量%を超えると製品の粘度が高くなって使用しにくくなる。

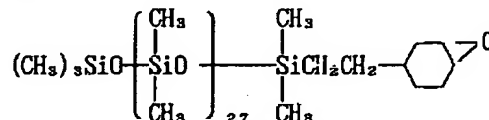
【0011】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されない。

- ①シロキサングラフトヒドロキシプロピルメチルセルロース誘導体(実施例1及び2で得たもの、それぞれ実施例3、4に対応する) 5.0重量%
- ②流動パラフィン 5.0重量%

【0012】(実施例1) 撹拌機、温度計、冷却器を備えたガラス製フラスコにヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート(信越化学工業製HP-55、カルボキシベンゾイル基含量33.4%) 75g(COOH含有量 168.2mmol)、下記式(化3)で表わされる片末端エポキシ変性シリコン(エポキシ当量2,270g/mol) 25g(エポキシ11.0mmol)及びシクロヘキサノン400gを入れ、窒素気流下150℃で5時間反応を行ない淡黄色微濁の液体を得た。

【化3】



次に、この反応液を30℃まで冷却し、撹拌下に1リットルのヘキサンを加えポリマーを析出させ、シクロヘキサノン及びヘキサンを分別した後100℃で3時間真空乾燥し92gの淡黄色粉末を得た。この粉末の赤外吸収スペクトルを測定したところヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートの特性吸収の他に下記に示すジメチルポリシロキサンの特性吸収が見られた。

1,262cm<sup>-1</sup>(Si-CH<sub>3</sub>)

1,071、1,123cm<sup>-1</sup>(Si-O-Si)

801cm<sup>-1</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si-O]

また、日本薬局方HPMCP定量法によりカルボキシベンゾイル基含有量を定量したところ23.5%でありほぼ定量的に反応が進行したことが確かめられた。

【0013】(実施例2) 実施例1のヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートをヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート(信越化学工業製AS-LG、サクシノイル基含量15.6%) 75g(COOH含有量 115.6mmol)に代えた以外は全く同様にして93gの淡黄色粉末を得た。この粉末の赤外吸収スペクトルを測定したところヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネートの特性吸収の他に下記に示すジメチルポリシロキサンの特性吸収が見られた。

1,238cm<sup>-1</sup>(Si-CH<sub>3</sub>)

1,057、1,122cm<sup>-1</sup>(Si-O-Si)

803cm<sup>-1</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si-O]

また、サクシノイル基含量を定量したところ10.8%でありほぼ定量的に反応が進行したことが確かめられた。

【0014】(実施例3、4;化粧料の製造) 実施例1、2より得られたシロキサングラフトヒドロキシプロピルメチルセルロース誘導体を用いて、下記処方へのフォーム剤を調製し、それぞれ実施例3、4の本発明の化粧料を得た。

③ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1.0重量%
④香料	適量
⑤脱イオン水	適量
⑥エタノール	15.0重量%
⑦液化石油ガス	8.0重量%
合計	100.0重量%

【0015】(比較例1)比較例として、実施例3～4で使用したシロキサングラフトヒドロキシプロピルメチルセルロース誘導体に替えて、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレートHP-55を配合したヘアフォームを調製した。表1の各試験について、実施例3～4の化粧料と比較例1の化粧料との比較を下記の評価基準で行ない、結果を表1に示した。

(評価基準)

○：本発明の化粧料の方が比較例の化粧料より優れている。

△：本発明の化粧料と比較例の化粧料とは同等である。

×：比較例の化粧料の方が本発明の化粧料より優れている。

【0016】

【表1】

試 験 項 目	実施例 3	実施例 4
べたつきのなさ	○	○
滑 り 性	○	○
セ ッ ト 力	△	△
洗い落とし易さ	△	△
櫛 通 り 性	○	○
総 合 評 価	○	○

【0017】

【発明の効果】本発明の製造方法は無触媒で定量的に反応させて目的物を得ることができるので、反応生成物の精製が不要かもしくは非常に簡便にできる。また原料の多糖類のカルボキシル基を過剰にしておけば、反応後もカルボキシル基を残すことができるのでこれを毛髪用化

粧料とした場合、使用後に石けんやシャンプーなどでこれを簡単に洗い落とすことができ、櫛通りが良くべたつかない。これら特徴のほか撓水性、潤滑性、光沢付与性、皮膜形成性、生分解性などに優れ且つ安全であるので広い用途が期待できる。